

Porous ceramic honeycomb filter

Patent Number: ☐ EP0658363, B1
Publication date: 1995-06-21
Inventor(s): KOTANI WATARU (JP); ONO YOSHIRO NGK YAGOTO-RYO (JP); KUMAZAWA KAZUHIKO NGK TAKEDA-K (JP)
Applicant(s): NGK INSULATORS LTD (JP)
Requested Patent: ☐ JP7163823
Application Number: EP19940309318 19941214
Priority Number (s): JP19930315199 19931215
IPC Classification: B01D39/20; C04B38/00; C04B35/195
EC Classification: B01D39/20H2B, C04B35/195, C04B38/00K2
Equivalents: DE69408948D, DE69408948T, JP2726616B2, ☐ US5545243
Cited Documents: EP0545008; EP0450899; EP0092840; DE3816893; DE3541372

Abstract

A porous ceramic filter has properties such that a porosity of the filter is more than 45% and less than 60%, a volume of pores having a pore size of less than 40 μm is more than 60% of total volume of pores of said ceramic filter and an inequality of $1000M+85N \geq 530$ is satisfied, wherein M (m^2/g) is a specific surface of total pores continued from a surface to an inner portion of the filter and N (μm) is a surface roughness of a surface of the filter. Preferably, the porous ceramic filter has a thermal expansion coefficient of less than $0.5 \times 10^{-6}/\text{DEG C}$ within a temperature range of 40 SIMILAR 800 DEG C in a direction parallel to a flow passage of the filter. The porous ceramic filter according to the invention is preferably used for pliminating soots in an exhaust gas from a diesel engine, and has a long operating time and a less frequency of a filter regeneration.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-163823

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl.⁶

B 0 1 D 39/20

46/00

識別記号

D

庁内整理番号

3 0 2

7446-4D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-315199

(22) 出願日 平成5年(1993)12月15日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 小谷 亘

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 小野 芳朗

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 熊澤 和彦

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 服部 雅紀

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミックハニカムフィルタ

(57) 【要約】

【目的】 ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる微粒子を除去するのに好適な、捕集時間が長く、再生回数が少なく、足りる多孔質セラミックハニカムフィルタを提供する。

【構成】 多孔質セラミックハニカムフィルタの気孔率が45%以上60%以下であり、その表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積 (Mm^2 / g) と、そのフィルタ表面における表面粗さ ($N\mu m$) との関係が $1000M + 85N \geq 530$ の範囲に有る。このフィルタの流路方向の40~800℃の熱膨張係数は $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ C$ より小さくする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固相および気相からなる混合相を気相と固相に分離するために用いる多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その気孔率が45%以上60%以下でありその表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積 (Mm^2 / g) と、そのフィルタ表面における表面粗さ ($N \mu m$) との関係が $1000M + 85N \geq 530$ の範囲に有ることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項2】 請求項1で示す多孔質セラミックフィルタにおいて、その流路方向の40～800℃の熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ C$ より小さいことを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項3】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の数が 1000 個/ mm^2 以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項4】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の面積がフィルタ表面の面積の15%以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項5】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その平均細孔径が $40 \mu m$ 以下であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項6】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径 $100 \mu m$ 以上の細孔容積が全細孔容積の10%以下であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項7】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径 $40 \mu m$ 以下の細孔容積が全細孔容積の60%以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項8】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その材質がコーゼライト質であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる微粒子（スート）を除去するのに好適な、多孔質セラミックフィルタとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 コーゼライトからなる多孔質セラミックハニカムフィルタは他の材料に比べて耐熱性に優れ、特に高温で使用されるフィルタとして有効である。例えば、ディーゼルエンジンを搭載する車両の排ガス中に存在する微粒子を捕集するフィルタとして使用されている。

【0003】 多孔質セラミックハニカムフィルタの特性に関して重要とされているものに微粒子（スート）の捕集効率、捕集時間および圧力損失の3つがある。中でも捕集時間は一定圧力損失以下でスートを捕集できる時間であり長い方が好ましい。捕集時間を延長することが望ましいのは、燃焼によりフィルタを再生させる回数が減りフィルタの劣化を抑えることができるためである。

【0004】 フィルタを形成する壁体に大気孔を数多く開けて圧力損失を低下させることにより捕集時間を延長させることは容易なことであるが、フィルタの壁体に多過ぎる大気孔を開けることは捕集効率が低下するため好ましくない。この捕集性能を改善させるために、特開昭61-129015号公報にはフィルタ表面に開口する細孔に関してその孔径が $5 \sim 40 \mu m$ の小孔と $40 \sim 100 \mu m$ の大孔の比を5～40倍に制御する技術が開示されている。しかしながら、この技術では表面細孔を制御するために発泡剤を添加する必要があるためコスト高になるだけでなく、圧力損失の上昇を抑えるような改善が行われていないため、エンジンに対する負荷が大きくなる。

【0005】 また特開平3-28413号公報にはコーゼライト化原料中のタルク、シリカの粒度を $150 \mu m$ 以上の粒子が重量%で全体の3%以下かつ $45 \mu m$ 以下の粒子が重量%で全体の25%以下とすることにより、細孔制御を行い捕集性能を改善する技術が開示されている。しかしながらこの技術では、捕集性能を改善するためにタルク、シリカのみならず他の主原料であるカオリン、アルミナも粗粒な原料を使用していた。粒度の粗いカオリン、アルミナ原料を使用した上で、タルク、シリカ原料の粒度分布を制御することにより捕集性能（捕集時間）を改良することは可能であった。しかし、カオリン、アルミナも粗粒な原料を使用しているため焼成過程におけるコーゼライト形成時における反応性が悪くなりハニカム構造体の熱膨張係数が高くなるという欠点があった。

【0006】 さらに特開昭58-70814号公報にはフィルタ隔壁に吹抜孔を形成することにより圧力損失を抑え捕集時間を長くするという技術が開示されているが、この技術では確かに捕集時間は長くなるが捕集効率が著しく低下するのであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このような従来の多孔質セラミックハニカムフィルタでは、高い捕集効率を得ようすると、スート捕集による圧力損失の上昇が早く起こる。すなわち、圧力損失を実用レベル以下に保ったままフィルタを使用できる時間（捕集時間）が短くなる。そのため、ディーゼルエンジンを搭載する車両の排ガス系統にこのようなフィルタを取りつける場合、フィルタを1日1回再生する条件下でこのようなフィルタを使用することは困難であった。またフィルタの再生回数

が増加することにより、フィルタの劣化、溶損が部分的に起こりフィルタとしての性能を著しく低下させることになる。

【0008】本発明の目的は、捕集時間が長く、再生回数が少なくして足る多孔質セラミックハニカムフィルタを提供することにある。また、本発明の別の目的は、高温使用下における耐熱衝撃性（熱膨張率に依存）および捕集性能の二つの特性を同時に改善するようにした多孔質セラミックフィルタを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のセラミックハニカムフィルタは、

①固相および気相からなる混合相を気相と固相に分離するために用いる多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その気孔率が45%以上60%以下でありその表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積 ($M \text{ m}^2 / \text{g}$) (以下、細孔比表面積と呼ぶ) と、そのフィルタ表面における表面粗さ ($N \mu \text{m}$) の関係が $1000M + 85N \geq 530$ の範囲に有ることを特徴とする。

【0010】②上記の多孔質セラミックフィルタにおいて、その流路方向の40～800℃の熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-5} / ^\circ \text{C}$ より小さいことを特徴とする。

③上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の数が1000個/ mm^2 以上であることを特徴とする。

④上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の面積がフィルタ表面の面積の15%以上であることを特徴とする。

【0011】⑤上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その平均細孔径が40 μm 以下であることを特徴とする。

⑥上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径100 μm 以上の細孔容積が全細孔容積の10%以下であることを特徴とする。

⑦上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径40 μm 以下の細孔容積が全細孔容積の60%以上であることを特徴とする。

【0012】⑧上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その材質がコーゼライト質であることを特徴とする。多孔質セラミックフィルタの捕集効率を90%以上に維持しながら捕集時間を従来技術によるフィルタよりも延長することにより実車における使用の条件を満足するフィルタを得ることが出来る。その具体的な方法として、捕集時間を延長するためにセラミックフィルタ表面にスートを捕集する面積（以下有効フィルタ面積と呼ぶ）とフィルタ表面から内部に圧力損失の上昇を抑制する連鎖し貫通した細孔の数を増加させた多孔質セラミックフィルタが有効であることを見出した。

【0013】具体的には種々の実験の結果、従来技術に

より作成されたフィルタの1.5倍の捕集時間を得ようとする表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積 (M) とフィルタ表面の表面粗さ (N) との間に $1000M + 85N \geq 530$ の関係を満たすことが必要であると見出した。フィルタ内部の連鎖孔の増加は、その表面および内部に存在する細孔の細孔比表面積の増加により得られる。即ち、同じ細孔容積である時その表面積が増加するということは細孔の数が増加することになる。そして孔の数が増加することで細孔どうしの接触する確率が高くなり連鎖性もそれに伴い良くなる。フィルタ内に存在する細孔の細孔表面積を増加させるためには、タルク原料を微粒にし小孔を数多く開けることが有効である。

【0014】一方、ディーゼルエンジンから排出されるスートはフィルタの表面で捕集されるというメカニズムから有効フィルタ面積の増加はフィルタ表面の捕集面積の増加であると考えられる。有効フィルタ面積を増加させるためには表面粗さを粗くし捕集面積を増加させることが有効である。フィルタ表面の表面粗さを粗くするにはシリカ原料を粗粒にすることが有効である。

【0015】フィルタにおける細孔比表面積、表面粗さを単独で増加させることでも捕集性能を改善することは可能であるが、細孔比表面積 (M) とフィルタ表面の表面粗さ (N) との間に $1000M + 85N \geq 530$ の関係を満たしながら M と N の両方ともを増加させる事が更に良い改善になる。細孔形成原料としては、特に細孔形成の寄与度の大きいものとしてタルクおよびシリカが考えられる。この二つの原料の平均粒子径が ($2 \times$ シリカの平均粒子径) \geq (タルクの平均粒子径) の関係を満たし、タルクの平均粒子径が40 μm 以下シリカの平均粒子径が80 μm 以下である原料系を使用することで $1000M + 85N \geq 530$ の関係を満足し捕集時間を延長することが可能になった。

【0016】タルクとシリカの粒度の組み合わせとしては、図1に示すように次のような一般的なケースが考えられる。ケース1の場合、タルクとシリカの粒度が両方とも細かいので両原料とも粒子形状の効果が現れず原料が均一に分散するため、多くの小孔が満遍なく存在する事になり連鎖する細孔が増加し細孔比表面積 (M) は増える結果となるが、しかし粒子が細かいため表面粗さ (N) の増加は望めない。

【0017】ケース2の場合、タルクは粒度が細かいので粒子形状の効果が現れず均一に分散している。またシリカは粗いが粒子自体が球状であるために粗いが故に受ける形状の効果（粗い粒子がリブの中央付近に集まる）が現れ難く、これも均一に分散している。故に、表面に位置する粗いシリカが表面粗さ (N) を増加し、また細かいタルクが全体的に小孔を増加させ細孔比表面積 (M) をも増加させる事になり最も良好である。

【0018】ケース3の場合、シリカ原料は細かいので

10

20

30

40

50

均一に分散する。しかし、タルク原料は粗くて層状であるために粒子形状の効果が現れやすくリブ中心部分に集まりやすい。故に、フィルタ表面に粗い粒子が集まり難く表面粗さ(N)の増加が望めない。また、フィルタ中心部にも粗い粒子が多く存在し大孔が生じる事になるために細孔比表面積(M)も少なくなりそれに伴い細孔の連鎖性も悪くなる。

【0019】ケース4の場合、タルク、シリカ原料とも粗いためタルクはリブ中心に集まり、シリカは全体的に均一に分散することになる。従って、フィルタ表面に存在する粗いシリカ粒子によって表面粗さ(N)は増加するものの全体的に粒子が粗いため大孔しか生じず細孔比表面積(M)は少なくなりそれに伴い連鎖性については悪くなる。

【0020】

【作用および発明の効果】本発明によれば、セラミックフィルタの有効フィルタ面積とフィルタ表面から内部への連鎖し貫通した細孔の数を増加させることにより、従来技術よりも捕集時間が長く、再生回数の少ないハニカムフィルタが得られる。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べる。本発明による多孔質セラミックフィルタは、例えば以下のようにして製造する。まず、コーゼライト理論組成点を中心としたSiO₂:42~56重量%、Al₂O₃:42~56重量%、MgO:12~16重量%の領域となるようにタルク、カオリン、アルミナ、シリカ、およびその他のコーゼライト化原料を調合し、この混合物

にグラファイト等の造孔剤を0~50重量%加え、さらにメチルセルローズ、界面活性剤等の成形助剤、水、アルコール等の溶媒を加えて混合混練し、押し出し成形によってハニカム構造体とする。このハニカム構造体をコーゼライト化反応が十分進行し得る温度で焼成した後、貫通孔の一方端と他方端とを交互に閉塞(千鳥目封じ止め)し、所定のセラミックフィルタを得る。

【0022】本発明の実施例をさらに具体例を挙げて説明する。本発明の例証試料として表1に示すような種々の粒度のコーゼライト化原料を準備した。これらを混練混合し、リブ厚:0.45mm、サイズ:118φmm×152Lmmに成形してセラミックフィルタとした。これらのセラミックフィルタについて、水銀圧入法により気孔率、細孔分布、および細孔比表面積の測定を行った。また、接触法により表面粗さの測定を行った。表面開口細孔については画像処理装置を用いて解析を行った。さらに、フィルタ特性として捕集効率、圧力損失の測定を行った。

【0023】その結果を表1および表2に示す。表1中、試料番号1~8を比較例、9~17を本発明の実施例とした。表1中の試料番号1~17の特性を表2に示す。表2中の捕集時間の測定は、圧力損失の値が1.6×10³mmH₂Oに上昇するまでの時間を測定して行った。圧力損失の測定結果を図2に示す。なお、試料番号3および4については捕集効率が低いため、図示されていない。

【0024】

【表1】

試料 番号	タルク 平均 粒子径 (μm)	シリカ 平均 粒子径 (μm)	カオリン 平均 粒子径 (μm)	アルミナ 平均 粒子径 (μm)	タルク 平均粒子径 /シリカ 平均粒子径	グرافイト 添加量 (%)	
1	28	15	9	2	1.87	20	比 較 例
2	55	30	9	2	1.83	20	
3	60.0	85.0	8.5	5.5	0.75	20	
4	22.3	100.0	3.3	1.8	2.23	20	
5	30.0	使用せず	8.5	5.5	—	20	
6	80.0	19.8	3.3	1.8	4.04	20	
7	22.3	6.0	3.3	1.8	3.72	20	
8	11.3	5.0	3.3	1.8	2.26	25	
9	40.0	20.0	3.3	1.8	2.00	30	実 施 例
10	40.0	31.0	3.3	1.8	1.29	10	
11	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	15	
12	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	20	
13	10.0	40.0	3.3	1.8	0.25	20	
14	40.0	40.0	4.5	1.8	1.00	20	
15	10.9	19.8	3.3	1.8	0.55	25	
16	3.8	19.8	3.3	1.8	0.19	30	
17	3.8	6.0	3.3	1.8	0.63	30	

【0025】

【表2】

試料番号	細孔比表面積 (m^2/g)	表面粗さ (μm)	気孔率 (%)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)	1000M+85N 値	細孔容積		平均細孔径 (μm)	表面開口細孔		捕集 効率 (%)	捕集 時間 (分)
						$\leq 40\mu m$ (%)	$\geq 100\mu m$ (%)		総数 (個/ mm^2)	面積率 (%)		
1	—	—	52	0.51	—	—	3.0	—	—	—	98	6
2	—	—	60	0.58	—	—	3.2	—	—	—	95	25
3	0.06	7.1	53	0.93	664	54.8	11.2	42.1	700	18.3	54.0	>50
4	0.10	6.8	56	0.41	678	52.1	12.4	20.0	1000	16.3	61.0	>50
5	0.07	3.8	49	0.56	393	89.4	3.1	14.1	2200	15.0	95.0	10.0
6	0.11	4.2	53	0.44	467	58.9	9.0	33.8	1100	16.3	90.0	10.7
7	0.19	3.7	51	0.28	505	93.8	2.3	10.9	2100	17.1	97.3	13.0
8	0.26	3.1	49	0.19	523	91.0	2.8	19.2	3800	17.0	94.3	14.9
9	0.14	4.6	54	0.29	531	62.0	5.9	34.0	1000	15.8	90.3	15.0
10	0.15	7.4	45	0.33	779	73.7	5.7	24.6	900	11.1	90.5	20.9
11	0.10	5.1	46	0.08	534	89.7	3.0	15.0	1400	17.4	97.6	15.1
12	0.17	5.2	52	0.10	612	91.1	2.9	14.8	1800	16.1	99.0	21.5
13	0.22	6.5	55	0.23	773	86.2	3.5	18.3	2400	15.7	90.1	35.1
14	0.09	6.9	55	0.46	677	60.4	7.5	34.6	1200	15.2	90.2	28.5
15	0.35	3.8	53	0.08	573	96.1	1.8	6.9	4100	18.3	97.6	28.6
16	0.29	4.3	50	0.01	666	90.8	3.0	9.9	4500	16.1	96.7	28.1
17	0.40	2.3	47	0.01	596	97.1	0.9	5.1	5600	15.8	98.6	19.9

【0026】表2中の試料番号1、2の比較例からわかるように、タルク、シリカの平均粒子径を大きくすることにより捕集時間の向上はある程度可能であった。しかし、カオリン、アルミナも粗粒な粒子を用いているためにいずれも熱膨張率が $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以上と大きく

なっている。一方、表2中の試料番号3、4のように、圧力損失を低下させるためタルク、シリカ等の粒度を過度に大きくした場合、孔径： $100\mu m$ 以上の気孔が増加して大幅に捕集効率が低下するため実使用において利用範囲が限定される。以上より、捕集効率維持の観点か

ら孔径：100 μm 以上の気孔の割合を10%以下に抑えるため、特に使用シリカ粒度を80 μm 以下にすることが好ましい。

【0027】表2中の試料番号5～17の捕集時間を、細孔比表面積（ M ： m^2/g ）と表面粗さ（ N ： μm ）とに対してプロットした結果を図3に示す。白丸は試料番号5～8を、黒丸は試料番号9～17を示す。また、データの横の数字は試料番号を、カッコ内の数字は捕集時間（分）を示す。図より明らかなように、捕集時間は細孔比表面積（ M ）と表面粗さ（ N ）とに強く依存する。試料番号5に比較例として示したシリカ不使用の従来品に対して最低1.5倍の捕集時間が実使用において必要なことから、試料番号8、9、および11（捕集時間が従来品の1.5倍付近）より $1000M+85N \geq 530$ なる関係を得、この関係を満たす細孔比表面積（ M ）と表面粗さ（ N ）とを有するフィルタが捕集時間において優れたものであることが判明した。表2中の試料番号9～17に示すように、一般的に $1000M+85N$ の値が大きいほど長い捕集時間が得られる。

【0028】一方、試料番号10のように表面開口細孔の数が1000個/ mm^2 未満になると捕集面における通気性が減少し、 $1000M+85N$ の値が同レベルのもの（試料番号13）に対して捕集時間が短縮する。また、試料番号14のように40 μm 以下の小孔の割合が60%と低くなると、 $1000M+85N$ の値が同レベルのもの（試料番号15）に対して捕集時間が短縮する。以上のように、40 μm 以下の小孔が多く、表面開口細孔の数（または面積率）がより多いほど捕集時間延長においては好ましい。

【0029】 $1000M+85N \geq 530$ なる関係を満たす特性を有するフィルタの製造方法は以下の通りである。使用原料のうちタルクとシリカによって細孔比表面積（ M ）と表面粗さ（ N ）の制御が可能であり、特に使用シリカ粒度に対してその2倍以下の粒度のタルクを使用することにより目的とするフィルタが得られる。

【0030】表2中の試料番号17のようにタルク粒度、シリカ粒度ともに小さい場合、小孔の数が増加して連鎖性がよくなるため細孔比表面積（ M ）の値が大きく改善され、捕集時間の延長が達成できる。表2中の試料番号14のようにタルク粒度、シリカ粒度ともに比較的大きい場合、粒度の大きなシリカによる大きな表面開口気孔形成により表面粗さ（ N ）の値が大きく改善され、捕集時間の延長が達成できる。

【0031】表2中の試料番号13のようにタルク粒度を小さくシリカ粒度を大きくした場合、粒度の小さいタルクがリブ内に満遍なく分散することで連鎖性がよくなることで細孔比表面積（ M ）の値が大きく改善されると

同時に、粒度の大きなシリカの大きな表面開口気孔形成により表面粗さ（ N ）の値が大きく改善され、捕集時間が大きく延長できる。

【0032】表2中の試料番号6、7および8のようにタルク粒度がシリカ粒度の2倍より大きくなる場合、特にタルク粒度をより大きくシリカ粒度をより小さくした場合、タルクは層状であり、粒度が大きいと押し出し成形のためリブ内部に集まることで閉塞した大孔が増し、連鎖性が悪くなることで細孔比表面積（ M ）の値が低下すると同時に、粒度の小さなシリカは大きな表面開口気孔を形成できないため表面粗さ（ N ）の値も低下する。このため、捕集時間の延長効果が薄い。特にタルクについては、粒度を40 μm 以下にすることで表面細孔に比して内部閉塞孔を減少することができる。

【0033】以上のように、使用シリカ粒度に対してその2倍以下の粒度のタルクを使用することにより、 $1000M+85N \geq 530$ なる関係を満たす細孔比表面積（ M ）と表面粗さ（ N ）とを有するフィルタが得られ、これが捕集時間が従来の1.5倍以上という優れたフィルタである。また、フィルタの低熱膨張率は耐熱衝撃性を向上させるために重要である。フィルタの熱膨張率が過度に大きいと、フィルタ再生時に微粒子燃焼によるフィルタ内の温度差によりクラック発生などの問題が引き起こされ、フィルタの寿命を短縮することになるためである。

【0034】本発明では、できるだけ微粒なカオリン、アルミナ原料を使用することにより、コージェライト形成時における反応性を良くし熱膨張係数を低くした。具体的には、表1に示すように製造時に使用する原料のうちカオリン：5 μm 以下、アルミナ：2 μm 以下とすることにより、表2に示すようにその熱膨張率を $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下にすることができた。またカオリン、アルミナ原料を微粒にすることにより若干ではあるがフィルタ隔壁内に小孔を開けることになりフィルタの細孔の連通性も改善することになる。更にその上でタルク、シリカの原料粒度を調整し捕集性能（捕集時間）を改善した。

【0035】また、気孔率（45%）を確保するために造孔剤をある程度の量使用することが望ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】タルクとシリカの粒度が細孔比表面積とフィルタの表面粗さに及ぼす効果を示した説明図である。

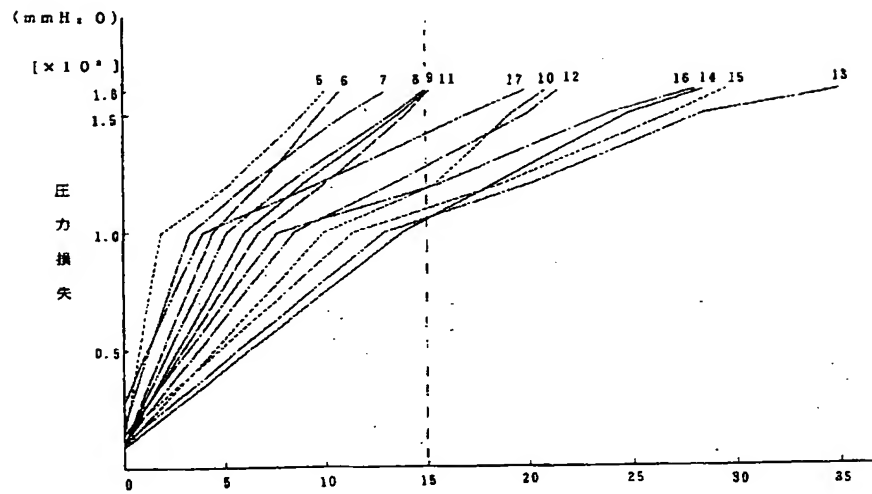
【図2】スート捕集による圧力損失の上昇を測定時間に対してプロットした図である。

【図3】捕集時間の測定結果を細孔比表面積およびフィルタの表面粗さに対してプロットした図である。

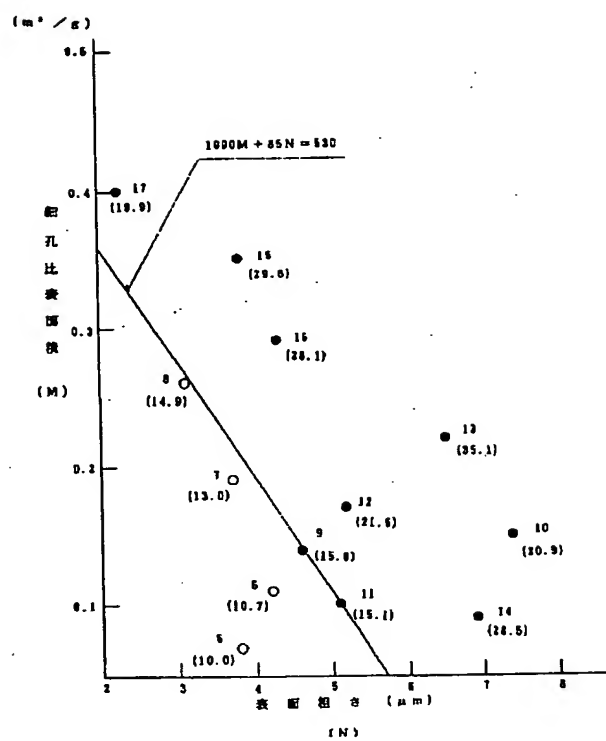
【図1】

	ケルク 粒度	シリカ 粒度	押出成型品内の ケルク (○)、シリカ (△) 原料分散状態	細孔比 表面積 (M)	表面 積率 (N)
ケース1	細かい	細かい		○	×
ケース2	細かい	粗い		○	○
ケース3	粗い	細かい		×	×
ケース4	粗い	粗い		×	○

【図2】



【図3】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第1区分
 【発行日】平成8年(1996)12月10日

【公開番号】特開平7-163823
 【公開日】平成7年(1995)6月27日
 【年通号数】公開特許公報7-1639
 【出願番号】特願平5-315199
 【国際特許分類第6版】

B01D 39/20
 46/00 302

【F I】

B01D 39/20 D 9441-4D
 46/00 302 9441-4D

【手続補正書】
 【提出日】平成7年11月20日
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固相および気相からなる混合相を気相と固相に分離するために用いる多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その気孔率が45%以上60%以下であり、その孔径100 μ m以上の細孔容積が全細孔容積の10%以下であり、その表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積(Mm²/g)と、そのフィルタ表面における表面粗さ(N μ m)との関係が1000M+85N \geq 530の範囲に有ることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項2】 請求項1で示す多孔質セラミックフィルタにおいて、その流路方向の40~800℃の熱膨張係数が0.5 \times 10⁻⁶/℃より小さいことを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項3】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の数が1000個/m²以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項4】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の面積がフィルタ表面の面積の15%以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項5】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その平均細孔径が40 μ m以下であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項6】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径40 μ m以下の細孔容積

が全細孔容積の60%以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項7】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その材質がコーゼライト質であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0005
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0005】また特開平3-284313号公報にはコーゼライト化原料中のタルク、シリカの粒度を150 μ m以上の粒子が重量%で全体の3%以下かつ45 μ m以下の粒子が重量%で全体の25%以下とすることにより、細孔制御を行い捕集性能を改善する技術が開示されている。しかしながらこの技術では、捕集性能を改善するためにタルク、シリカのみならず他の主原料であるカオリン、アルミナも粗粒な原料を使用していた。粒度の粗いカオリン、アルミナ原料を使用した上で、タルク、シリカ原料の粒度分布を制御することにより捕集性能(捕集時間)を改良することは可能であった。しかし、カオリン、アルミナも粗粒な原料を使用しているため焼成過程におけるコーゼライト形成時における反応性が悪くなりハニカム構造体の熱膨張係数が高くなるという欠点があった。

【手続補正3】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0009
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のセラミックハニカムフィルタは、①固相お

よび気相からなる混合相を気相と固相に分離するために用いる多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その気孔率が45%以上60%以下であり、その孔径100 μ m以上の細孔容積が全細孔容積の10%以下であり、その表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積(Mm²/g) (以下、細孔比表面積と呼ぶ)と、そのフィルタ表面における表面粗さ(N μ m)の関係が1000M+85N \geq 530の範囲に有ることを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べる。本発明による多孔質セラミックフィルタは、例えば以下のようにして製造する。まず、コーゼライト理論組成点を中心としたSiO₂:42~56重量%、Al₂O₃:30~45重量%、MgO:12~16重量%の領域となるようにタルク、カオリン、アルミナ、シリカ、およびその他のコーゼライト化原料を調合し、この混合物にグラファイト等の造孔剤を0~50重量%加え、さらにメチルセルローズ、界面活性剤等の成形助剤、水、アルコール等の溶媒を加えて混合混練し、押し出し成形によってハニカム構造体とする。このハニカム構造体をコーゼライト化反応が十分進行し得る温度で焼成した後、貫通孔の一方端と他方端とを交互に閉塞(千鳥目封じ止め)し、所定のセラミックフィルタを得る。



⑪ Publication number : **0 658 363 A1**

⑫

EUROPEAN PATENT APPLICATION

⑮ Application number : **94309318.7**

⑮ Int. Cl.⁶ : **B01D 39/20, C04B 38/00,
C04B 35/195**

⑯ Date of filing : **14.12.94**

⑳ Priority : **15.12.93 JP 315199/93**

㉑ Date of publication of application :
21.06.95 Bulletin 95/25

㉒ Designated Contracting States :
BE DE FR GB IT SE

㉓ Applicant : **NGK INSULATORS, LTD.**
2-56, Suda-cho, Mizuho-ku
Nagoya City Aichi Pref. (JP)

㉔ Inventor : **Kotani, Wataru**
2-3-2-505, Takamori-dai 10-chome
Kasugai City, Aichi Pref. (JP)

Inventor : **Ono, Yoshiro, NGK Yagoto-Ryo**
3-150, Omoteyama,
Tenpaku-ku
Nagoya City, Aichi Pref. (JP)
Inventor : **Kumazawa, Kazuhiko, NGK**
Takeda-Kita-Shataku
9, Takeda-cho 3-chome,
Mizuho-ku
Nagoya City, Aichi Pref. (JP)

㉕ Representative : **Paget, Hugh Charles Edward**
et al
MEWBURN ELLIS
York House
23 Kingsway
London WC2B 6HP (GB)

㉖ **Porous ceramic honeycomb filter.**

㉗ A porous ceramic filter has properties such that a porosity of the filter is more than 45% and less than 60%, a volume of pores having a pore size of less than 40 μm is more than 60% of total volume of pores of said ceramic filter and an inequality of $1000M + 85N \geq 530$ is satisfied, wherein M (m^2/g) is a specific surface of total pores continued from a surface to an inner portion of the filter and N (μm) is a surface roughness of a surface of the filter. Preferably, the porous ceramic filter has a thermal expansion coefficient of less than $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ within a temperature range of 40–800°C in a direction parallel to a flow passage of the filter. The porous ceramic filter according to the invention is preferably used for eliminating soots in an exhaust gas from a diesel engine, and has a long operating time and a less frequency of a filter regeneration.

EP 0 658 363 A1

Field of the Invention

The present invention relates to a porous ceramic honeycomb filter suitable for removing soots included in an exhaust gas from a diesel engine.

Related Art Statement

Porous ceramic honeycomb filters made of cordierite have an excellent heat resistivity as compared with the other materials, and thus they are effective for a filter used in high temperatures. For example, porous ceramic honeycomb filters are used as a filter for collecting soots included in an exhaust gas, which is assembled in a diesel engine.

As important properties of the porous ceramic honeycomb filters, there are three factors such as soot trapping efficiency, operating time and pressure loss. Among these three factors, it is preferred to make the operating time longer, since the operating time means a time during which soot collection can be performed under a predetermined pressure loss. If the operating time is made longer, the number of filter regenerations is decreased, and thus a filter deterioration can be eliminated. The operating time can be easily made longer, if a large number of holes are formed in wall portions which construct a filter. However, it is not preferred to form a large number of holes in the wall portions, since the trapping efficiency is decreased.

In order to improve filtration properties, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 61-129015 (JP-A-61-129015) discloses a method of controlling a ratio of an amount of small pores having a pore size of 5~40 μm and an amount of large pores having a pore size of 40~100 μm , both pores being opened in a filter surface. However, in this method, it is necessary to add pouring agents so as to control pores in the filter surface, a total cost becomes larger. Moreover, since there is no means for eliminating an increase of pressure loss, a load of engine becomes larger.

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 3-284313 (JP-A-3-284313) discloses a method of improving a trapping efficiency by performing pore control by controlling grain size distributions of talc and silica in raw materials for cordierite generation such that particles having a particle size of more than 150 μm is less than 3 wt% with respect to the total weight of 100 wt% and also particles having a particle size of less than 45 μm is less than 25 wt%. In this method, in order to improve the trapping efficiency, not only talc and silica but also kaolin and alumina are used as coarse raw materials. Under the condition such that coarse kaolin and alumina are used, it is possible to improve the trapping efficiency by controlling grain size distributions of talc and silica. However, since use is made of coarse kaolin and alumina, a reactivity becomes worse in the case of cordierite generation during firing, and thus a thermal expansion coefficient of the fired honeycomb structural body becomes high.

Further, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 58-70814 (JP-A-58-70814) discloses a method of improving an operating time long by eliminating pressure loss by means of through holes formed in a partition wall of the filter. However, in this method, the operating time is certainly made longer, but the trapping efficiency is extraordinarily lowered.

As mentioned above, in the conventional porous honeycomb filter, if the trapping efficiency is made higher, the pressure loss due to soot collections is increased rapidly and accordingly. That is to say, the operating time, during which the filter can be used while pressure loss is maintained in a level of real use, is shortened. Therefore, if such a filter is assembled in an exhaust system of a diesel engine, it is not sufficient to perform filter regenerations once per a day. Moreover, since the number of filter regenerations is increased, a filter deterioration or breakage occurs partly in the filter and thus filter properties are extraordinarily lowered.

Summary of the Invention

An object of the present invention is to reduce or eliminate the drawbacks mentioned above and to provide a porous ceramic honeycomb filter having a long operating time and lower frequency of filter regeneration.

Another object of the present invention is to provide a porous ceramic honeycomb filter which improves two properties such as a heat resistivity under high temperatures (depending upon a thermal expansion coefficient) and a trapping efficiency.

According to the invention, a porous ceramic honeycomb filter used for separating a solid phase and a gaseous phase from a mixture phase included in a solid phase and a gaseous phase, is characterized in that a porosity of said filter is more than 45% and less than 60%; a volume of pores having a pore size of less than 40 μm is more than 60% of total volume of pores of said ceramic filter; and an inequality of $1000M+85N \geq 530$ is satisfied, wherein M (m^2/g) is a specific surface of total pores continued from a surface to an inner portion of said filter and N (μm) is a surface roughness of a surface of said filter.

The invention is illustrated below by examples of filters made of cordierite, but it is not limited thereto, and the principles are applicable to all ceramic materials suitable for forming porous honeycomb filters.

Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a schematic view showing effects of talc and silica grain sizes on a specific surface of pores (M) and a surface roughness (N);

Fig. 2 is a graph illustrating a relation between pressure loss and measuring time; and

Fig. 3 is a graph depicting a relation between a specific surface of pores (M) and a surface roughness (N).

Description of the Preferred Embodiment

As a filter for automobiles, it is necessary to elongate an operating time as compared with that of a conventional porous ceramic filter, while a trapping efficiency thereof is maintained in more than 90%. To achieve this requirement, we find that it is effective to use a porous ceramic filter which increases an area for collecting soots on a surface of the ceramic filter (hereinafter, called as effective filter area) and also increases the number of pores continued from a surface to an inner portion of the filter for preventing an increase of pressure loss.

That is to say, after various examinations, we find that it is necessary to satisfy an inequality of $1000M+85N \geq 530$, wherein M is a specific surface of total pores continued from a surface to an inner portion of the filter and N is a surface roughness on a surface of the filter, so as to obtain an operating time being one half times as long as that of the conventional filter. An increase of continued pores in the filter can be achieved by increasing a specific surface of the pores existing in a surface and an inner portion of the filter. That is to say, if a specific surface is increased while a volume of pores is maintained as it is, the number of pores is increased. Then, if the number of pores is increased, a contact probability of pores is increased and thus a continuity of pores is improved accordingly. In order to increase a specific surface of pores existing in the filter, it is effective to form a number of pores in the filter by using fine talc raw materials.

Contrary to this, since soots discharged from a diesel engine are collected on a surface of the filter, a trapping area on a surface of the filter is increased if the effective filter area is increased. In order to increase the effective filter area, it is effective to increase a trapping area of the filter by making a surface roughness rough. In order to make a surface roughness rough, it is effective to use coarse silica raw materials.

It is possible to improve filtration properties by increasing a specific surface of pores or a surface roughness independently. However, it is preferred to increase both of a specific surface of pores (M) and a surface roughness (N) on a surface of the filter while an inequality of $1000M+85N \geq 530$ is maintained.

As for raw materials for forming pores, talc and silica are preferably used since they contribute largely to a formation of pores. It is possible to elongate an operating time while an inequality of $1000M+85N \geq 530$ is satisfied, if use is made of talc raw materials having a mean particle size of less than 40 μm and silica raw materials having a mean particle size of less than 80 μm , and an inequality of $(2 \times \text{mean particle size of silica}) \geq (\text{mean particle size of talc})$ is maintained.

A combination of grain sizes of talc and silica is shown in Fig. 1. In a case 1, since both grain sizes of talc and silica are fine, shapes of particles are not affected and thus raw materials are distributed uniformly. Therefore, a large number of pores exist uniformly, and thus continued pores are increased, thereby increasing a specific surface of pores (M). However, a surface roughness (N) is not increased since particles are fine.

In a case 2, since a grain size of talc is fine, shapes of talc particles are not affected and thus talc raw materials are distributed uniformly. Moreover, a grain size of silica is coarse, but shapes of silica particles are spherical. Therefore, shapes of silica particles are not affected since coarse silica particles are gathered in a center portion of a rib of the filter, and thus silica raw materials are distributed uniformly. In this case, it is possible to increase a surface roughness (N) due to coarse silica particles existing on a surface of the filter, and also increase a specific surface of pores (M) due to a large number of small pores generated from fine talc particles, and thus this case 2 is best.

In a case 3, since a grain size of silica is fine, silica raw materials are distributed uniformly. However, since a grain size of talc is coarse and shapes of talc particles is planar, shapes of talc particles are affected and also talc particles are gathered in a center portion of a rib of the filter. Therefore, it is not possible to increase a surface roughness (N), since coarse particles are not existent in a surface of the filter. Moreover, it is not possible to increase a specific surface of pores (M), since large pores are generated in a center portion of the rib of the filter due to fine talc particles, and thus a pore continuity becomes worse accordingly.

In a case 4, since grain sizes of talc and silica are coarse, talc raw materials are gathered in a center portion

of a rib of the filter, and silica raw materials are distributed uniformly. Therefore, a surface roughness (N) is increased due to coarse silica particles existing in a surface of the filter, but a specific surface of pores (M) is decreased due to large pores generated from coarse raw materials, and thus a pore continuity becomes worse accordingly.

5 Examples of the ceramic honeycomb filter according to the invention are produced in a manner mentioned below. At first, raw materials of talc, kaolin, alumina, silica and raw materials for cordierite generation are mixed to obtain a mixture having a composition of 42~56 weight % of SiO_2 , 30~45 weight % of Al_2O_3 and 12~16 weight % of MgO , whose center composition is near a theoretical composition of cordierite. Then, the mixture is further mixed with 0~50 weight % of poring agents such as graphite, forming agents such as surface activator such as methylcellulose, and solvents such as water and alcohol to obtain a ceramic batch. Then, the
10 ceramic batch is extruded into a honeycomb structural body, and the honeycomb structural body is fired at a temperature at which cordierite reaction proceeds sufficiently. After that, both ends of the ceramic honeycomb structural body are sealed like checker patterns, wherein, if one end of a flow passage is closed, the other end thereof is opened, to obtain a ceramic filter.

15 Hereinafter, the present invention will be explained in detail with reference to actual examples.

Raw materials for cordierite generation having various grain sizes shown in Table 1 were prepared. Then, the thus prepared raw materials were mixed, extruded, fired and sealed according to the producing method mentioned above to obtain ceramic filters having a rib thickness of 0.45 mm, a diameter of 118 mm and a length of 152 mm.

20 With respect to the ceramic filters, a porosity was measured by a mercury-porosimeter, and a pore distribution and a specific surface of pores were measured. Moreover, a surface roughness is measured by a contact method. Open pores in a surface were analyzed by an image processing apparatus. As for filtration properties, a trapping efficiency and a pressure loss were measured.

The measured results are shown in Table 1 and Table 2. In Table 1, sample Nos. 1~8 are comparative examples, and sample Nos. 9~17 are examples according to the invention. Properties of sample Nos. 1~17 shown in Table 1 are denoted in Table 2. In Table 2, an operating time means a time to which pressure loss is increased up to 1.6×10^3 mmH₂O. Measured results of pressure loss are also shown in Fig. 2. It should be noted that, since collection efficiencies of sample No. 3 and 4 are too low, they are not plotted in Fig. 2.

Table 1

Sample No.	Average particle size of talc (μm)	Average particle size of silica (μm)	Average particle size of kaolin (μm)	Average particle size of alumina (μm)	Average particle size of talc/ Average particle size of silica	Additional amount of graphite (%)	
Reference example	1	28	15	9	2	1.87	20
	2	55	30	9	2	1.83	20
	3	60.0	85.0	8.5	5.5	0.75	20
	4	22.3	100.0	3.3	1.8	2.23	20
	5	30.0	not used	8.5	5.5	-	20
	6	80.0	19.8	3.3	1.8	4.04	20
	7	22.3	6.0	3.3	1.8	3.72	20
	8	11.3	5.0	3.3	1.8	2.26	25
Present invention	9	40.0	20.0	3.3	1.8	2.00	30
	10	40.0	31.0	3.3	1.8	1.29	10
	11	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	15
	12	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	20
	13	10.0	40.0	3.3	1.8	0.25	20
	14	40.0	40.0	4.5	1.8	1.00	20
	15	10.9	19.8	3.3	1.8	0.55	25
	16	3.8	19.8	3.3	1.8	0.19	30
	17	3.8	6.0	3.3	1.8	0.63	30

Table 2

Sample No.	Pore specific surface M (m^2/g)	Surface roughness N (μm)	Porosity (%)	Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)	Value of 1000 M +85N	Pore volume		Mean pore size (μm)	Surface open pore		Tapping efficiency (%)	Operating time (min.)
						$\leq 40 \mu m$ (%)	$\geq 100 \mu m$ (%)		total number (piece/ mm^2)	area fraction (%)		
Reference example	1	-	52	0.51	-	-	3.0	-	-	-	98	6
	2	-	60	0.58	-	-	3.2	-	-	-	95	25
	3	0.06	53	0.93	664	54.8	11.2	42.1	700	18.3	54.0	>50
	4	0.10	56	0.41	678	52.1	12.4	20.0	1000	16.3	61.0	>50
	5	0.07	49	0.56	393	89.4	3.1	14.1	2200	15.0	95.0	10.0
	6	0.11	53	0.44	467	58.9	9.0	33.8	1100	16.3	90.0	10.7
	7	0.19	51	0.28	505	93.8	2.3	10.9	2100	17.1	97.3	13.0
	8	0.26	49	0.19	523	91.0	2.8	19.2	3800	17.0	94.3	14.9
Present invention	9	0.14	54	0.29	531	62.0	5.9	34.0	1000	15.8	90.3	15.0
	10	0.15	45	0.33	779	73.7	5.7	24.6	900	11.1	90.5	20.9
	11	0.10	46	0.08	534	89.7	3.0	15.0	1400	17.4	97.6	15.1
	12	0.17	52	0.10	612	91.1	2.9	14.8	1800	16.1	99.0	21.5
	13	0.22	55	0.23	773	86.2	3.5	18.3	2400	15.7	90.1	35.1
	14	0.09	55	0.46	677	60.4	7.5	34.6	1200	15.2	90.2	28.5
	15	0.35	53	0.08	673	96.1	1.8	6.9	4100	18.3	97.6	29.6
	16	0.29	50	0.01	656	90.8	3.0	9.9	4500	16.1	96.7	28.1
	17	0.40	47	0.01	596	97.1	0.9	5.1	5600	15.8	98.6	19.9

As can be understood from the results of sample Nos. 1 and 2 in Table 2, it is possible to improve an operating time by using talc and silica raw materials having a large particle size. However, in these cases, since coarse kaolin and alumina raw materials having also large particle size, thermal expansion coefficients become larger as more than $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. On the other hand if grain sizes of talc, silica and so on are increased in excess as shown in sample Nos. 3 and 4 in Table 2, pores having a pore size of more than $100\text{ }\mu\text{m}$ are increased and a trapping efficiency is extraordinarily lowered. Therefore, applicable fields of these ceramic filters are limited in a real use. From the results described above, in order to control an amount of pores having a pore size of more than $100\text{ }\mu\text{m}$ under 10%, it is understood that an average particle size of silica raw materials is preferably less than $80\text{ }\mu\text{m}$.

Fig. 3 shows a result wherein operating times of sample Nos. 5~17 in Table 2 are plotted with respect to a specific surface of pores $M\text{ (m}^2/\text{g)}$ and a surface roughness $N\text{ (}\mu\text{m)}$. White plots show the results of sample Nos. 5~8, and black plots illustrate the results of sample Nos. 9~17. Moreover, numerals by the plots denote sample numbers, and numerals in a parenthesis show an operating time (minutes). As can be clearly understood from Fig. 3, an operating time strongly depends upon a specific surface of pores (M) and a surface roughness (N). In general, a ceramic filter to be assembled in automobiles needs an operating time at least 1.5 as long as that of the known example of sample No. 5 in which no silica is used. To achieve this requirement, an inequality of $1000M+85N \geq 530$ is obtained from the results of sample Nos. 8, 9 and 11 which satisfy this requirement, wherein M is a specific surface of pores and N is a surface roughness. As shown in sample Nos. 9~17 in Table 2, if a value of $1000M+85N$ becomes larger, a longer operating time is obtained.

Moreover, as shown in sample No. 10, if the number of open pores in a surface is not more than 1000 piece/mm^2 , an air flowability of a collection surface is decreased, and an operating time is shortened as compared with that of sample No. 13 which has a same value of $1000M+85N$. Moreover, as shown in sample No. 14, if an amount of small pores having a pore size of less than $400\text{ }\mu\text{m}$ is lowered as 60%, an operating time is shortened as compared with that of sample No. 15 which has a same value of $1000M+85N$. As mentioned above, if an amount of small pores having a pore size of less than $400\text{ }\mu\text{m}$ is increased and also the number of open pores in a surface (or an area fraction) becomes larger, an operating time is preferably prolonged.

In order to produce a ceramic filter satisfying an inequality of $1000M+85N \geq 530$, since a specific surface of pores (M) and a surface roughness (N) can be controlled by talc and silica raw materials, properties of talc and silica raw materials are controlled. Especially, if use is made of talc raw materials having a grain size less than 2 times as large as that of silica raw materials, it is easy to obtain the ceramic filter which satisfies such an inequality.

As shown in sample No. 17 in Table 2, if grain sizes of talc and silica are small, the number of small pores is increased and a pore continuity is improved. Therefore, a specific surface (M) becomes larger and an operating time can be prolonged. As shown in sample No. 14 in Table 2, if grain sizes of talc and silica are relatively large, an operating time can be prolonged, since large open pores are formed in a surface due to silica raw materials having a large grain size and thus a surface roughness (N) is improved.

As shown in sample No. 13 in Table 2, if a grain size of talc is small and a grain size of silica is large, it is possible to improve largely a specific surface of pores (M), since fine talc is distributed uniformly in a rib of the filter and a pore continuity is improved. At the same time, it is possible to improve largely a surface roughness (N), since large open pores are formed in a surface due to coarse silica raw materials. Therefore, an operating time can be prolonged.

Further, sample Nos. 6, 7 and 8 in Table 2 show the case that a grain size of talc is more than 2 times as large as that of silica, especially that a grain size of talc is larger and larger and a grain size of silica is smaller and smaller. In these cases, since shapes of talc particles are planner and coarse, talc particles are gathered in a center portion of a rib due to an extruding operation, and thus closed large pores are increased in the center portion. Therefore, a pore continuity becomes worse and a specific surface of pores (M) is decreased. At the same time, since fine silica particles do not generate large open pores in a surface, a surface roughness (N) is decreased. Therefore, an operating time is not prolonged. Especially, as for talc, it is possible to decrease inner closed pores as compared with pores in a surface by controlling a grain size of talc to less than $40\text{ }\mu\text{m}$.

As mentioned above, it is possible to obtain the ceramic filter which satisfies an inequality of $1000M+85N \geq 530$, wherein M is a specific surface of pores and N is a surface roughness, by using talc having a grain size more than 2 times as large as that of silica. Moreover, the ceramic filter mentioned above shows an excellent operating time such as more than 1.5 times as long as that of the conventional ceramic filter.

Moreover, it is important to lower a thermal expansion coefficient of the filter for improving a heat resistivity. If a thermal expansion coefficient of the filter is large in excess, a crack generation occurs due to a temperature difference in the filter generated by a soot firing in the case of filter regeneration, and thus a life of the filter is shortened.

In the present examples, since use is made of fine kaolin and alumina raw materials, a reactivity in the

case of cordierite generation can be improved, and thus it is possible to lower a thermal expansion coefficient of the filter. That is to say, as shown in Table 1, a thermal expansion coefficient can be lowered to less than $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ as shown in Table 2 by using kaolin raw materials having a particle size of less than $5 \mu\text{m}$ and alumina raw materials having a particle size of less than $2 \mu\text{m}$. Moreover, it is possible to improve a pore continuity in the filter by using fine kaolina and alumina raw materials, since fine kaolin and alumina serves as a generation of small pores in a rib of the filter a little. Further, a trapping efficiency (operating time) can be improved by controlling grain sizes of talc and silica raw materials. Furthermore, to obtain a porosity (for example 45%), it is preferred to use a suitable amount of poring agents.

Claims

1. A porous ceramic honeycomb filter used for separating a solid phase and a gas phase from a mixture phase included in a solid phase and a gas phase, is characterized in that a porosity of said filter is more than 45% and less than 60%; a volume of pores having a pore size of more than $100 \mu\text{m}$ is less than 10% of total volume of pores of said ceramic filter; and an inequality of $1000M + 85N \geq 530$ is satisfied, wherein $M (\text{m}^2/\text{g})$ is a specific surface of total pores continued from a surface to an inner portion of said filter and $N (\mu\text{m})$ is a surface roughness of a surface of said filter.
2. The porous ceramic filter according to claim 1, wherein a thermal expansion coefficient is less than $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ within a temperature range of $40 \sim 800^{\circ}\text{C}$ in a direction parallel to a flow passage of said ceramic filter.
3. The porous ceramic filter according to claim 1, or 2 wherein the number of open pores in a surface of said ceramic filter is more than 1000 piece/ mm^2 .
4. The porous ceramic filter of any of claims 1 to 3, wherein an area of open pores in a surface of said ceramic filter is at least 15% of an area of said surface.
5. The porous ceramic filter of any of claims 1 to 4 wherein a mean pore size of said ceramic filter is less than $40 \mu\text{m}$.
6. The porous ceramic filter of any of claims 1 to 5, wherein a volume of pores having a pore size of less than $40 \mu\text{m}$ is more than 60% of total volume of pores of said ceramic filter.
7. The porous ceramic filter of any of claims 1 to 6, wherein said ceramic filter is made of cordierite.

FIG. 1

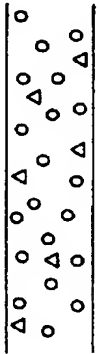
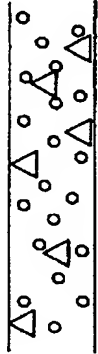
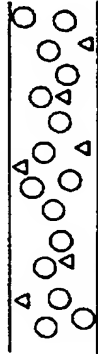
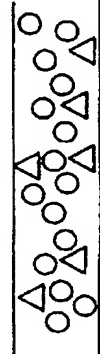
	Talc particle	Silica particle	State of raw material distribution in extruded forming body talc (O), silica (Δ)	Pore specific surface (M)	Surface roughness (N)
Case 1	fine	fine		O	X
Case 2	fine	coarse		O	O
Case 3	coarse	fine		X	X
Case 4	coarse	coarse		X	O

FIG. 2

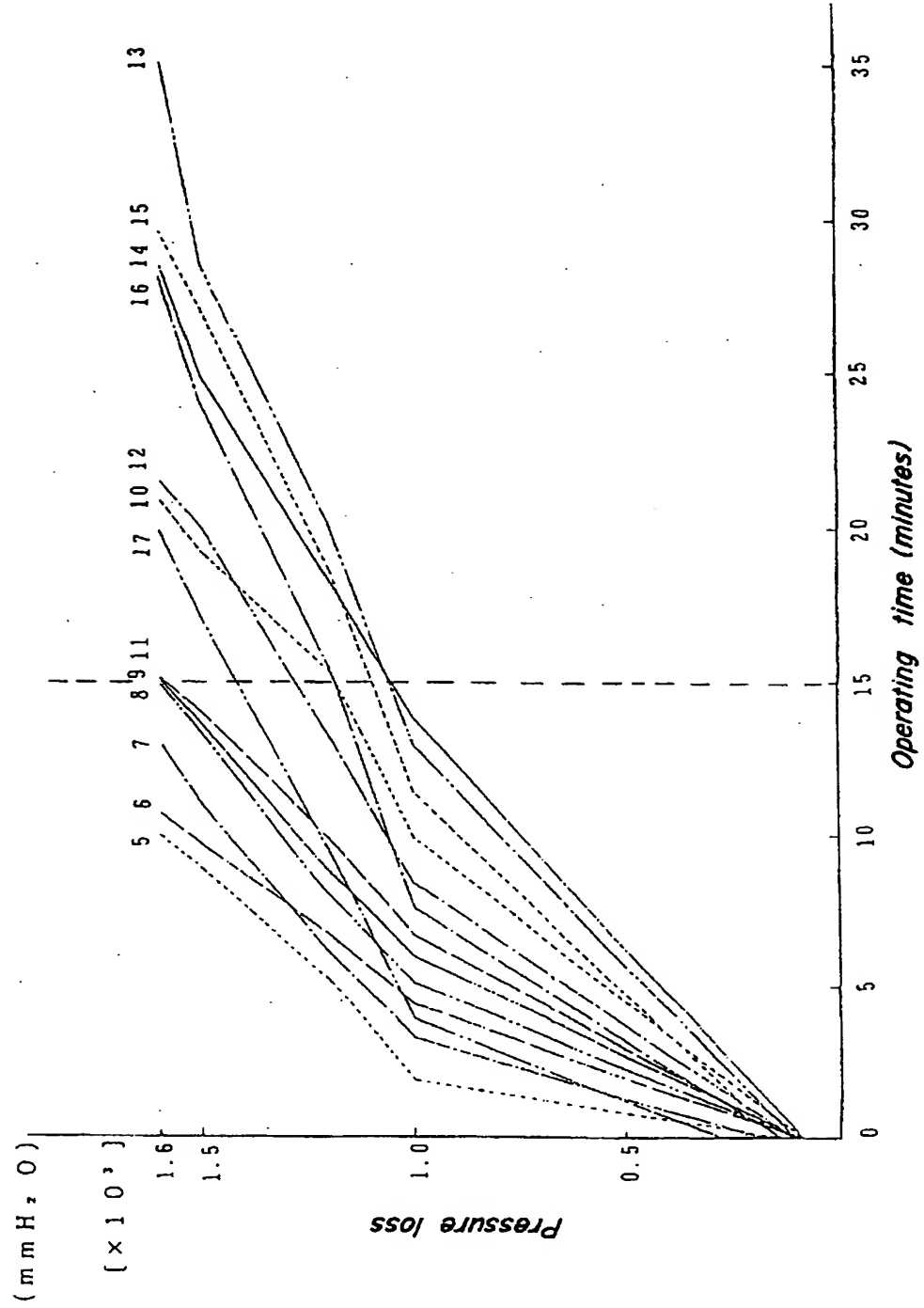
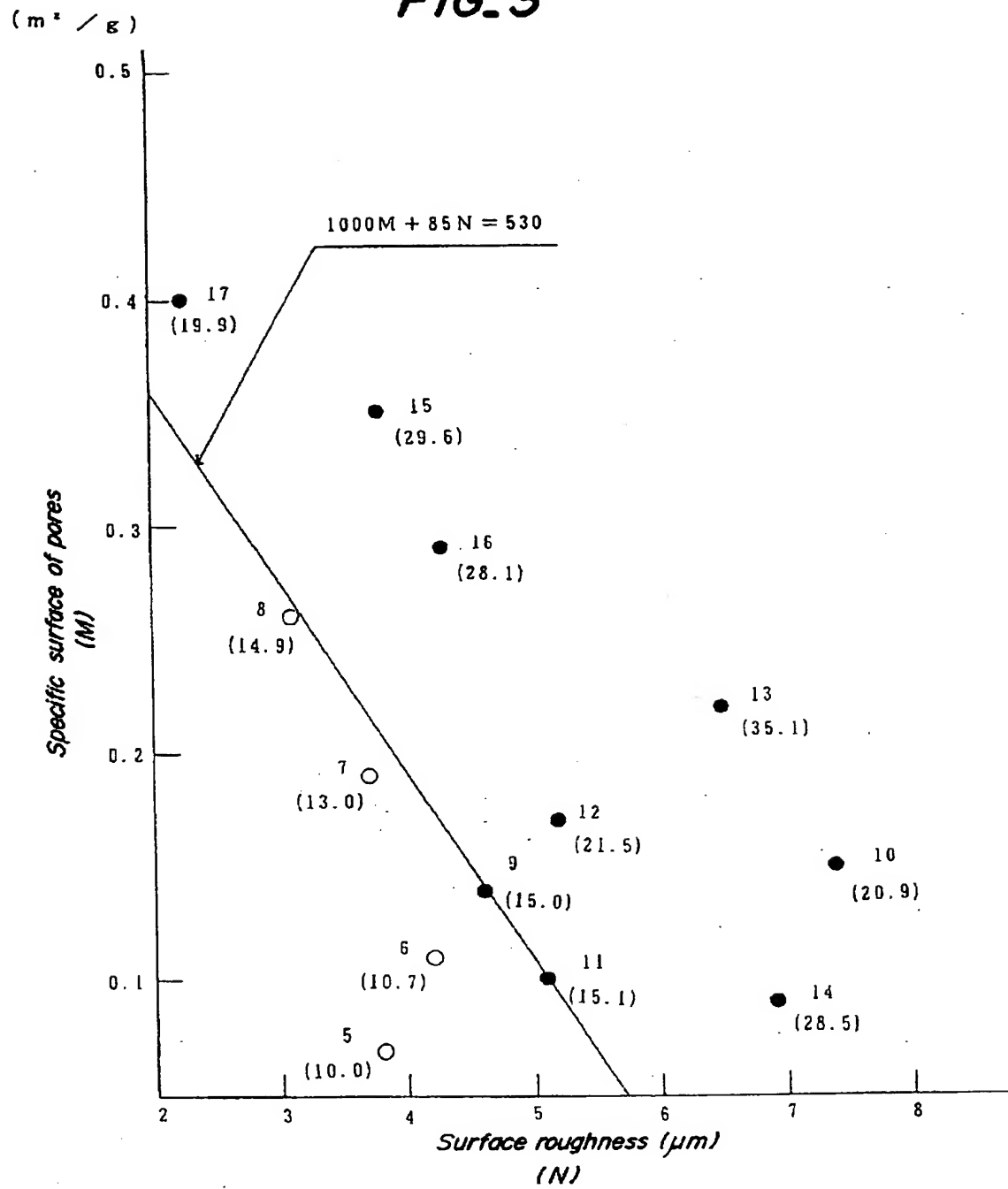


FIG. 3





European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 94 30 9318

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 545 008 (CORNING INCORPORATED) * the whole document * ---	1-7	B01D39/20 C04B38/00 C04B35/195
D,A	EP-A-0 450 899 (NGK INSULATORS, LTD.) * the whole document * ---	1-7	
A	EP-A-0 092 840 (CERAVER S.A.) * the whole document * ---	1-7	
A	DE-A-38 16 893 (THE DURIRON CO., INC.) * the whole document * ---	1-7	
D,A	DE-A-35 41 372 (NIPPONDENSO CO., LTD.) * the whole document * -----	1-7	
The present search report has been drawn up for all claims			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)
			B01D C04B
Place of search		Date of completion of the search	Examiner
THE HAGUE		27 March 1995	Stevnsborg, N
<p>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background Q : non-written disclosure P : intermediate document</p> <p>T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : documents cited in the application I : document cited for other reasons ----- & : member of the same patent family, corresponding document</p>			

EPO FORM 1501 (01.91) (Pec. CH)